

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-201346

(43)Date of publication of application : 04.08.1995

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/10

(21)Application number : 05-354654

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

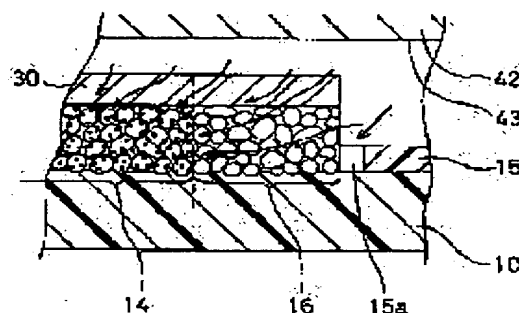
(22)Date of filing : 29.12.1993

(72)Inventor : MIZUNO SEIJI

(54) FUEL CELL AND ITS SOLID HIGH MOLECULAR ELECTROLYTIC FILM AND ELECTRODE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve durability of a solid high molecular electrolytic film in a fuel cell.

CONSTITUTION: Between an electrolytic film 10 and a negative pole 30 in a fuel cell, a negative pole side catalytic reaction layer 14 formed of a carbon grain carrying platinum and a fireproofing layer 16 formed of a carbon grain not carrying platinum are provided, and the negative pole side catalytic reaction layer 14 is surrounded by the fireproofing layer 16. In a boundary of these negative pole side catalytic reaction layer 14 and the fireproofing layer 16, the fellow carbon grains are brought into contact with each other. A peripheral edge of the negative pole side catalytic reaction layer 14 is coated with the carbon grain of the fireproofing layer 16 by leaving no space. Consequently, even when generated combustion of hydrogen by catalytic action of platinum by wrongly mixing oxygen in hydrogen gas, heat generated in the peripheral edge of the negative pole side catalytic reaction layer 14 is interrupted by the individual carbon grain of the fireproofing layer 16.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 24.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3271410

[Date of registration] 25.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-201346

(43) 公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	9444-4K	
	4/86	M		
	8/10	9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-354654

(22) 出願日 平成5年(1993)12月29日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 水野 誠司

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

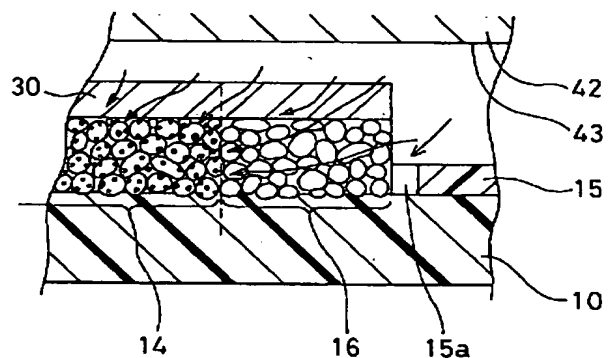
(74) 代理人 弁理士 下出 隆史 (外1名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池とその固体高分子電解質膜および電極

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池における固体高分子電解質膜の耐久性を向上させる。

【構成】 燃料電池における電解質膜10と陰極30との間には、白金を担持したカーボン粒子からなる陰極側触媒反応層14と、白金を担持しないカーボン粒子からなる耐火層16とを備え、陰極側触媒反応層14を耐火層16で取り囲んでいる。この陰極側触媒反応層14と耐火層16の境界においては、カーボン粒子同士が接触している。そして、陰極側触媒反応層14の外周縁は耐火層16のカーボン粒子で隙間なく覆われている。このため、誤って酸素が水素ガスに混入して白金の触媒作用により水素の燃焼が生じて、陰極側触媒反応層14の外周縁で発生した熱は、耐火層16の個々のカーボン粒子で遮られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向する電極と固体高分子電解質膜とを有し、該固体高分子電解質膜を電極で挟持した燃料電池であって、
前記固体高分子電解質膜と電極との間に、
触媒を担持した導電性粒子からなる触媒層と、
該触媒層をその外周縁に沿って取り囲み該触媒層の占める領域を区画する触媒隣接領域に、耐火性を有する粒子を敷設してなる耐火層とを備えることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 対向する電極間に位置し、触媒を担持した導電性粒子からなる触媒層を介在させて前記電極に挟持される固体高分子電解質膜であって、
前記触媒層が接触する触媒接触領域を該領域の外周縁に沿って取り囲み前記触媒接触領域を区画する触媒隣接領域に、耐火性を有する粒子を膜面に敷設してなる耐火層を備えることを特徴とする固体高分子電解質膜。

【請求項 3】 ガス拡散性を有する電極基材から形成され、触媒を担持した導電性粒子からなる触媒層を介在させて電解質を挟持する電極であって、
前記電解質と対向する触媒層をその外周縁に沿って取り囲み該触媒層の占める領域を区画する触媒隣接領域に、耐火性を有する粒子を敷設してなる耐火層を備えることを特徴とする電極。

【発明の詳細な説明】

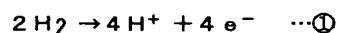
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、対向する電極と固体高分子電解質膜とを有し該固体高分子電解質膜を電極で挟持した燃料電池と、対向する電極間に位置し触媒を担持した導電性粒子からなる触媒層を介在させて前記電極に挟持される固体高分子電解質膜と、ガス拡散性を有する電極基材から形成され、触媒を担持した導電性粒子からなる触媒層を介在させて電解質を挟持する電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質膜および電極を用いた燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池）では、電極反応を促進させるための触媒層を併用し、固体高分子電解質膜の両膜面に触媒層を介在させて固体高分子電解質膜を電極で挟持する。このような燃料電池を作成するに当たっては、固体高分子電解質膜、触媒層および電極をホットプレスすることが行なわれている。このような燃料電池の陽極（酸素極）および陰極（水素極）において進行する電極反応は、以下の通りである。

陰極（水素極）：



陽極（酸素極）：



【0003】そして、陰極で①の反応式により生成した水素イオンが H^+ （ xH_2O ）の水和状態で固体高分子電

解質膜を透過（拡散）して陽極に至り、②の反応式が進行するのである。なお、陰極には反応に必要な水素（ガス）が供給され、陽極には酸素（ガス）が供給されている。また、触媒層は、白金等の触媒を担持した導電性粒子、例えばカーボン粒子を凝集・積層して形成されている。

【0004】上記した燃料電池を運転中に、陰極に供給される水素ガス中に何らかの原因で酸素が混じることが有り得る。例えば、水素ガスの供給配管に異物の衝突等により僅かな損傷、亀裂等が生じると、当該配管中に大気が流入し水素ガス中に大気中の酸素が混じる。また、水素ガス供給装置、例えば低級アルコールの改質器において酸素が混入することも有り得る。或いは、燃料電池における電極と固体高分子電解質膜との間のシール不良或いはシール劣化により、陰極周辺に酸素が残留する場合がある。

【0005】このような事態に到ることは希ではあるが、陰極に酸素が存在すると陰極において水素の燃焼（水素と酸素の反応）が起きることが予想される。このような燃焼は電極反応を促進させる触媒層の外周縁で起きると考えられ、当該外周縁で燃焼が起きると、その時に発生する熱により固体高分子電解質膜が損傷を受け、電池性能の低下或いは運転停止を招く虞がある。

【0006】ところで、このような事態を回避するため、特開平 5-174845 には、固体高分子電解質膜と電極との間にフッ素樹脂等の樹脂被膜を電極の周縁と重なるよう設ける技術が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した樹脂被膜を設けても、図 11 に示すように、触媒を担持したカーボン粒子からなる触媒層 100 および電極 102 と固体高分子電解質膜 104 とをホットプレスして密着した場合、樹脂被膜 106 の厚みによっては、樹脂被膜 106 の内周縁と触媒層 100 との間に、空隙 108 が生じることがある。このような場合には、この空隙 108 において上記した燃焼が起きると固体高分子電解質膜 104 の損傷は避けられない。また、触媒層 100 の外周縁にあつては燃焼による熱は当初は樹脂被膜 106 に遮られるものの、当該被膜が熱による損傷を受ければ固体高分子電解質膜 104 もやがて損傷を受けることになる。つまり、樹脂被膜を設けても、固体高分子電解質膜、延いては燃料電池の耐久性に欠ける場合があつた。

【0008】本発明は、上記問題点を解決するためになされ、燃料電池における固体高分子電解質膜の耐久性を向上させることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 かかる目的を達成するために発明の採用した手段は、請求項 1 記載の燃料電池では、対向する電極と固体高分子電解質膜とを有し、該固

体高分子電解質膜を電極で挾持した燃料電池であって、前記固体高分子電解質膜と電極との間に、触媒を担持した導電性粒子からなる触媒層と、該触媒層をその外周縁に沿って取り囲み該触媒層の占める領域を区画する触媒隣接領域に、耐火性を有する粒子を敷設してなる耐火層とを備えることをその要旨とする。

【0010】一方、請求項2記載の固体高分子電解質膜では、対向する電極間に位置し、触媒を担持した導電性粒子からなる触媒層を介在させて前記電極に挾持される固体高分子電解質膜であって、前記触媒層が接触する触媒接触領域を該領域の外周縁に沿って取り囲み前記触媒接触領域を区画する触媒隣接領域に、耐火性を有する粒子を膜面に敷設してなる耐火層を備えることをその要旨とする。

【0011】また、上記目的を達成するために電極について本発明の採用した手段は、請求項3記載の電極では、ガス拡散性を有する電極基材から形成され、触媒を担持した導電性粒子からなる触媒層を介在させて電解質を挾持する電極であって、前記電解質と対向する触媒層をその外周縁に沿って取り囲み該触媒層の占める領域を区画する触媒隣接領域に、耐火性を有する粒子を敷設してなる耐火層を備えることをその要旨とする。

【0012】

【作用】上記構成を有する請求項1記載の燃料電池では、固体高分子電解質膜と電極との間に備える耐火層の敷設領域を、触媒層をその外周縁に沿って取り囲みこの触媒層の占める領域を区画する触媒隣接領域とした。このため、耐火層を耐火性を有する粒子（耐火性粒子）で敷設したことと相俟って、導電性粒子からなる触媒層の外周縁においては、触媒層の導電性粒子と耐火層の耐火性粒子とを接触させる。従って、触媒層の外周縁と耐火層との間に不用意に空隙を残さなくなり、この耐火層で、触媒層の外周縁で水素と酸素の反応が生じた場合の熱を遮る。

【0013】請求項2記載の固体高分子電解質膜では、耐火層の敷設領域を、固体高分子電解質膜の膜面に接触する触媒層の触媒接触領域をその外周縁に沿って取り囲みかつこの触媒接触領域を区画する領域とした。このため、耐火層を耐火性を有する粒子（耐火性粒子）で敷設したことと相俟って、導電性粒子からなる触媒層の外周縁においては、触媒層の導電性粒子と耐火層の耐火性粒子とを接触させる。従って、触媒層の外周縁と耐火層との間に不用意に空隙を残さなくなり、この耐火層で、触媒層の外周縁で水素と酸素の反応が生じた場合の熱を遮る。

【0014】請求項3記載の電極では、耐火層の敷設領域を、電解質と対向する触媒層をその外周縁に沿って取り囲みかつこの触媒層の占める領域を区画する領域とした。このため、耐火層を耐火性を有する粒子で敷設したことと相俟って、導電性粒子からなる触媒層の外周縁に

おいては、触媒層の導電性粒子と耐火層の耐火性粒子とを接触させる。従って、触媒層の外周縁と耐火層との間に不用意に空隙を残さなくなり、触媒層を介在させて電解質を挾持した場合には、固体高分子電解質膜の膜面においては、触媒層の外周縁に電極の耐火層の耐火性粒子を接触させて触媒層を電極の耐火層で取り囲む。この結果、触媒層の外周縁で水素と酸素の反応が生じた場合の熱は、電極の耐火層で遮られる。

【0015】

【実施例】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。図1は、この実施例における燃料電池（固体高分子型燃料電池）のセル構造の模式図である。図示するように、セルは、その中央に電解質膜10を備え、その両側に、電解質膜10の膜面に密着した陽極側触媒反応層12および陰極側触媒反応層14と、これら各触媒反応層に密着した陽極20および陰極30と、それぞれの極に密着するとともに電解質膜10との間でガスシール15によりシールされた集電体40、42と、各セルを仕切るセパレータ44を備える。

【0016】陽極20、陰極30は、炭素繊維の織布等を経て得られるカーボクロスからなり、それぞれの集電体40、42に形成された凹所46に組み込まれている。そして、陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14の周囲には、これら触媒反応層を取り囲む耐火層16が電解質膜10およびそれぞれの電極面に密着して設けられている。なお、陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14および耐火層16の作製工程については後述する。

【0017】電解質膜10は、水素イオンに対するイオン交換基としてスルホン基を有する高分子陽イオン交換膜（以下、単に陽イオン交換膜ともいう）の固体高分子電解質膜であり、水素イオンを膜厚方向に沿って選択的に透過する。具体的に説明すると、電解質膜10は、フッ素系スルホン酸高分子樹脂から作製された陽イオン交換膜（例えばパーフルオロカーボンスルホン酸高分子膜（商品名：ナフィオン膜、Du Pont社製））であり、その膜厚は100 μ mである。

【0018】陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14は、後述する陽極20、陰極30と電解質膜10との間に介在し、これらのホットプレスを経ることで、電解質膜10の膜面および各電極面に密着される。この陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14は、触媒として白金を20wt%担持したカーボン粒子が電解質膜10膜面に対して0.4mg/cm²の割合となるよう凝集・積層したカーボン粒子凝集層であり、ホットプレスに先立ち電解質膜10膜面或いは電極膜面に塗布され、その後のホットプレスを経て作製される。なお、この作製工程については、後述する。

【0019】陽極20、陰極30は、平織りされたカー

ボンクロス（厚さ約0.4mm）を電極基材として用い、このカーボンクロスにフッ素樹脂等によりはっ水処理が施されたカーボン粒子を塗り込むことで作製されている。

【0020】集電体40、42は、多孔質でガス透過性を有するポーラスカーボンにより形成されており、気孔率が40ないし80%のものである。また、集電体40には、陽極燃料である酸素含有ガスの流路であると共に陽極20で生成する水の集水路をなす流路41が形成されており、集電体42には、陰極燃料である水素含有ガスと水蒸気との混合ガス（加湿水素ガス）の流路43が形成されている。この流路41、43は、セルの両端（図1の紙面の表面側および裏面側）においてそれぞれの集電体端面において開口しており、この開口から燃料ガスを供給する。なお、図中のセルの上下端面において、この開口の様子を一点鎖線で示す。

【0021】セパレータ44は、カーボンを圧縮してガス不透過としたガス不透過カーボンにより形成されており、電解質膜10、陽極20、陰極30、集電体40、42により構成されるセルを積層する際の隔壁をなす。なお、本実施例では、集電体40、42およびセパレータ44を別体として形成したが、集電体40とセパレータ44をガス不透過カーボンにより一体として形成する構成や集電体42とセパレータ44をガス不透過カーボンにより一体として形成する構成、集電体40、42およびセパレータ44をガス不透過カーボンにより一体として形成する構成も好適である。

【0022】次に、陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14および耐火層16の作製工程と燃料電池（セル）の製造工程について説明する。まず、陽極20、陰極30となるカーボンクロス50（はっ水処理が施されたカーボン粒子の塗り込み完了品）を用意し、以下の工程を順次行なう。この際、次の触媒層形成用のペーストと耐火層形成用のペーストを予め準備する。

【0023】触媒層形成用のペーストは、触媒として白金を20wt%担持したカーボン粒子（Pt0.4mg/cm²）を、陽イオン交換樹脂溶液、例えば電解質膜10と同質のフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液（当該樹脂の固形分5wt%をプロパノール、水の混合溶液に配合した溶液）に徐々に加え、樹脂固形分が1mg/cm²相当となるまでカーボン粒子を混合して得られるカーボンペーストである。耐火層形成用のペーストは、触媒を担持していない単独のカーボン粒子を、触媒層形成用のペーストの場合と同様に上記のフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液に徐々に加え、樹脂固形分が1mg/cm²相当となるまでカーボン粒子を混合して得られるカーボンペーストである。

【0024】最初に、図2（A）に示すように、カーボンクロス50中央の触媒層形成領域52に亘って、触媒層形成用のペーストを、白金を担持したカーボン粒子

（白金担持カーボン粒子）が0.4mg/cm²の割合となるよう、塗布する。このペーストの塗布を経ると、触媒層形成領域52に亘っては、白金担持カーボン粒子がフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液を介して0.4mg/cm²の割合で凝集・積層する。

【0025】次に、図2（B）に示すように、この触媒層形成領域52以外の領域、即ち触媒層形成領域52をその外周に沿って取り囲んで区画する触媒層隣接領域54に亘って、耐火層形成用のペーストを、カーボン粒子が0.4mg/cm²の割合となるよう、塗布する。このペーストの塗布を経ると、触媒層隣接領域54に亘っては、カーボン粒子がフッ素系スルホン酸高分子樹脂溶液を介して0.4mg/cm²の割合で凝集・積層する。そして、各領域の区画線において、白金担持カーボン粒子とカーボン粒子とが接触することになる。

【0026】上記した各工程を2枚のカーボンクロス50に施して、一方を陽極20に、他方を陰極30とする。なお、図2（B）には、触媒層隣接領域54がカーボンクロス50の外周縁から僅かに距離をおいて描かれているが、触媒層隣接領域54は、触媒層形成領域52をその外周に沿って取り囲んで区画するものであれば十分であり、この外周縁にまで達するか否かは問わない。

【0027】こうして陽極20、陰極30が作製できたので、この陽極20、陰極30をペースト塗布側が外側になるようそれぞれの集電体40、42の凹所46に組み込む。その後、陽極20と陰極30との間に陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14を介在させて電解質膜10を挟持し、これらをホットプレス（120℃、100kg/cm²）する。その後、集電体40、42およびセパレータ44を密着して組み付け燃料電池（セル）を完成させる。つまり、白金担持カーボン粒子が触媒層形成領域52に亘って凝集・積層して陽極側触媒反応層12または陰極側触媒反応層14となり、触媒を担持しないカーボン粒子が触媒層隣接領域54に亘って凝集・積層して耐火層16となる。そして、耐火層16が陰極側触媒反応層14とその周囲で接触して取り囲むことになる。

【0028】こうして構成された燃料電池では、各極に集電体40、42の流路41、43から燃料ガス（加湿水素ガス、酸素ガス）が供給されると、陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14において、上述した式①、②に示す反応を進行させ、電気エネルギーを生成する。

【0029】次に、完成した本実施例の燃料電池の性能評価について説明する。対比する燃料電池（比較例）は、カーボンクロス50の全面に亘って上記の触媒層形成用のペーストを塗布して陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14を形成したものである。つまり、本実施例の燃料電池と対比する燃料電池とは、電極や触媒反応層を有する点や電解質膜10の膜厚等では共通し、陽

極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14を取り囲む耐火層16の有無のみ、その構成が異なる。

【0030】実施例燃料電池と比較例燃料電池の両燃料電池について、通常運転時には起きることはない悪条件下での耐久性について調べた。つまり、陰極側の集電体42の流路43から空気を30vol%（酸素6vol%）の割合で混入した水素ガス（酸素過剰混在水素ガス）を供給し、酸素過剰混在水素ガスの供給を開始してからの経過時間と燃料電池出力（セル電圧）の変化の様子を調べた。なお、通常運転時における酸素の混入割合は、1vol%以下である。

【0031】比較例燃料電池では、酸素過剰混在水素ガスの供給を開始してから約1分経過後にセル電圧が急激に低下し、約2～3分経過後には電圧は0となった。これに対して、実施例燃料電池では、約1時間経過しても、通常運転時に得られるセル電圧の約3%しか低減しなかった。

【0032】そして、比較例燃料電池のセル電圧の急激な低下が観察された時点で両燃料電池を分解し、電解質膜10の様子を調べた。すると、比較例燃料電池では、陰極側触媒反応層14の外周縁近傍において電解質膜10の膜面に燃焼熱によるこげや変形（膜に穴があき、電極間でクロスリークが生じた）がみられた。これに対して、実施例燃料電池では、焦げや変形等の異常は見られなかった。

【0033】従って、陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14とその外周縁で接触して取り囲む耐火層16を有する実施例燃料電池によれば、水素ガス中に30vol%の割合の空気が混入しているという劣悪な条件であっても、長時間に亘って電解質膜10に異常をもたらさない。このため、実施例燃料電池によれば、電解質膜10、延いては燃料電池自体の耐久性を向上することができる。

【0034】このように耐久性を向上することができるのは、以下のようにして説明できる。実施例燃料電池では、図3の模式図に示すように、陰極側触媒反応層14と耐火層16との境界（図では点線で示す）において、白金担持カーボン粒子と白金を担持しないカーボン粒子とが接触している。そして、陰極側触媒反応層14の外周縁は耐火層16のカーボン粒子で隙間なく覆われることになる。このような状態にあれば、陰極側の集電体42の流路43から酸素過剰混在水素ガスが図中矢印で示すように供給され白金の触媒作用により水素の燃焼が生じて、陰極側触媒反応層14の外周縁で発生した熱は、ガスシール15端面の空隙15aの有無に拘らず、耐火層16の個々のカーボン粒子で遮られ電解質膜10には直接伝わらない。また、耐火層16のカーボン粒子は白金を担持していないので触媒作用が働かず、耐火層16自体が電解質膜10に燃焼熱を伝えることはない。よって、熱による変形等の異常が電解質膜10には起こ

り難く耐久性に富むといえる。

【0035】これに対して、比較例燃料電池では、耐火層16が存在しないので、図4の模式図に示すように、陰極側触媒反応層14の外周縁において発生した熱は、ガスシール15を介して間接的に、或いはガスシール15端面に空隙15aがあればこの空隙15aから直接に電解質膜10に伝わる。このため、熱による電解質膜10の異常が起き易く、耐久性に欠けることになる。もっとも、ガスシール15端面の空隙15aを皆無とするとは、陰極側触媒反応層14の形成工程が煩雑となるため現実的ではないので、電解質膜10には、空隙15aから熱が直接伝わることになる。

【0036】次に、第2の実施例について説明する。この第2実施例の燃料電池は、上記した第1実施例の燃料電池と、耐火層16を形成するための耐火層形成用のペーストの塗布領域が異なる。この第2実施例では、まず、第1実施例と同様に、カーボンクロス50中央の触媒層形成領域52に亘って、触媒層形成用のペーストを塗布する（図2（A））。次に、図5に示すように、この触媒層形成領域52の内側にその外周に沿って入り込んだ領域を有する触媒層干渉隣接領域56に亘って、耐火層形成用のペーストを塗布する。このペーストの塗布を経ると、触媒層隣接領域54に白金担持カーボン粒子が凝集・積層して、触媒層隣接領域54が陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14となる。一方、触媒層干渉隣接領域56にカーボン粒子が凝集・積層して、触媒層干渉隣接領域56が耐火層16となる。この耐火層16は、図5に示すように、陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14の上にその外周縁に沿ってdの幅で重なることになる。

【0037】こうして作製した陽極20、陰極30を、電解質膜10を挟んで第1実施例と同様にホットプレスする。上記工程を経る第2実施例では、耐火層16周辺は次のようになる。つまり、図6の模式図に示すように、陰極側触媒反応層14の外周縁の下面には、耐火層16のカーボン粒子が行き渡りこの耐火層16から伸びた触媒下面耐火層16aが形成されている。このため、陰極側触媒反応層14と耐火層16および触媒下面耐火層16aとの境界（図では点線で示す）において、白金担持カーボン粒子と白金を担持しないカーボン粒子とが接触する。そして、陰極側触媒反応層14の外周縁はその下面を含めてカーボン粒子で隙間なく覆われることになる。

【0038】よって、上記した第2実施例の燃料電池であっても、水素の燃焼により陰極側触媒反応層14の外周縁で発生した熱は、耐火層16および触媒下面耐火層16aの個々のカーボン粒子で遮られ電解質膜10には直接伝わらない。この結果、第2実施例の燃料電池によれば、熱による変形等の異常を電解質膜10に起こり難くして、電解質膜10は勿論燃料電池自体の耐久性を向

上することができる。また、この第2実施例では、触媒層形成用および耐火層形成用のペースト塗布範囲を幅dに亘り重ねているので、耐火層16のカーボン粒子による陰極側触媒反応層14の外周縁をより確実に隙間なく覆うことができ、耐久性の向上に効果的である。

【0039】次に、陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14および耐火層16の形成のために、触媒層形成用および耐火層形成用のペーストを電解質膜10に塗布する実施例（第3実施例、第4実施例）について説明する。この第3実施例、第4実施例では、ペーストの塗布対象が電解質膜10となり、その塗布順序等が異なる。

【0040】即ち、第3実施例の燃料電池では、電解質膜10の両膜面の中央の触媒層形成領域52に亘って、触媒層形成用のペーストを塗布し、その後、この触媒層形成領域52を取り囲む触媒層隣接領域54に亘って、耐火層形成用のペーストを塗布する（図2参照）。つまり、この第3実施例では、第1実施例と耐火層形成用および触媒層形成用のペーストの塗布対象が電解質膜10であるが、それぞれのペーストの塗布範囲と塗布順序は同じである。

【0041】ペーストの塗布を経ると、触媒層隣接領域54には白金担持カーボン粒子が電解質膜10の膜面に凝集・積層して、触媒層隣接領域54が陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14となる。一方、触媒層干渉隣接領域56にはカーボン粒子が電解質膜10の膜面に凝集・積層して、触媒層干渉隣接領域56が耐火層16となる。そして、この電解質膜10を陽極20、陰極30で挟持してホットプレスすると、この耐火層16は、図3に示すように、陰極側触媒反応層14とその境界において、白金担持カーボン粒子と白金を担持しないカーボン粒子を介して接触する。このため、陰極側触媒反応層14の外周縁は耐火層16のカーボン粒子で隙間なく覆われることになるので、この第3実施例の燃料電池であっても、水素の燃焼により陰極側触媒反応層14の外周縁で発生した熱を耐火層16の個々のカーボン粒子で遮って電解質膜10には直接伝えない。この結果、第3実施例の燃料電池によれば、熱による変形等の異常を電解質膜10に起こり難くして、電解質膜10は勿論燃料電池自体の耐久性を向上することができる。

【0042】また、第4実施例の燃料電池では、まず耐火層形成用のペーストを電解質膜10の両膜面に塗布する。その塗布範囲は、電解質膜10の両膜面の中央の触媒層形成領域52とその外周縁に沿ってdの幅で重なり、触媒層形成領域52の内側にその外周に沿って入り込んだ触媒層干渉隣接領域56である（図5参照）。次いで、この触媒層干渉隣接領域56と一部重なりその内側に当たる触媒層形成領域52に亘って、触媒層形成用のペーストを塗布する（図5参照）。つまり、この第4実施例では、第2実施例と耐火層形成用および触媒層形

成用のペーストの塗布範囲は同一であるが、その塗布対象と塗布順序が異なる。

【0043】ペーストの塗布を経ると、図6に示すように、陰極側触媒反応層14の外周縁の下面にまで入り込んだ触媒下面耐火層16aを有する耐火層16で、陰極側触媒反応層14が取り囲まれ、陰極側触媒反応層14の外周縁はその下面を含めてカーボン粒子で隙間なく覆われることになる。

【0044】よって、この第4実施例の燃料電池であっても、水素の燃焼により陰極側触媒反応層14の外周縁で発生した熱を耐火層16および触媒下面耐火層16aの個々のカーボン粒子で遮り、電解質膜10に直接伝えない。この結果、第4実施例の燃料電池によれば、熱による変形等の異常を電解質膜10に起こり難くして、電解質膜10は勿論燃料電池自体の耐久性を向上することができる。

【0045】次に、第5実施例について説明する。この第5実施例は、まず、図7に示すように、カーボクロス50の片面のほぼ全面に、即ちカーボクロスの外周縁から僅かに控えた範囲で陽極側触媒反応層12、陰極側触媒反応層14となる領域を含有する触媒層含有領域58に亘って触媒層形成用のペーストを塗布する（図7（A））。次いで、このカーボクロス50中央の触媒層形成領域52を取り囲む触媒層隣接領域54に亘って、耐火層形成用のペーストを塗布済みの触媒層形成用のペーストと一部重なるよう塗布する（図7（B））。つまり、この第5実施例では、触媒層形成用のペーストの塗布に当たり、その塗布領域が触媒層形成領域52を含有する触媒層含有領域58である点で、第1実施例と異なる。この場合、触媒層含有領域58をカーボクロス50の片面全面とすることもできる。

【0046】その後は、上記した各実施例と同様に、電解質膜10を挟んでホットプレスし燃料電池を完成させる。上記工程を経る第5実施例における耐火層16周辺では、図8の模式図に示すように、触媒下面耐火層16aが、陰極側触媒反応層14の外周縁の下面において、図6の第2実施例の場合より広い範囲で当該下面に入り込んで形成される。

【0047】よって、上記した第5実施例の燃料電池であっても、水素の燃焼により陰極側触媒反応層14の外周縁で発生した熱は、耐火層16および触媒下面耐火層16aの個々のカーボン粒子で遮られ電解質膜10には直接伝わらない。この結果、第5実施例の燃料電池によれば、熱による変形等の異常を電解質膜10に起こり難くして、電解質膜10は勿論燃料電池自体の耐久性を向上することができる。また、この第5実施例では、触媒層形成用および耐火層形成用のペーストを広い範囲で重ねて塗布しているので、耐火層16のカーボン粒子による陰極側触媒反応層14の外周縁をより確実に隙間なく覆うことができ、耐久性の向上に効果的である。更に、

触媒層形成用のペーストの塗布に当たり、その塗布領域を大まかな触媒層含有領域 58 とし触媒層形成領域 52 を考慮する必要がない。よって、第 5 実施例によれば、塗布工程を簡略化することができる。

【0048】この第 5 実施例は、ペーストの塗布対象を電解質膜 10 とし、ペーストの塗布順序を変更するように変形することもできる。つまり、電解質膜 10 の両膜面に触媒層形成領域 52 を取り囲む触媒層隣接領域 54 に亘って、耐火層形成用のペースト塗布し（図 7（B）参照）、次いで、触媒層形成領域 52 を含有する触媒層含有領域 58 に亘って、触媒層形成用のペーストを塗布する（図 7（A）参照）。そして、この電解質膜 10 を陽極 20、陰極 30 となるカーボクロス 50 で挟持してホットプレスする。この変形例にあっても、図 8 の模式図に示すように、触媒下面耐火層 16a を有する耐火層 16 が得られるので、上記の第 5 実施例と同様の効果を奏することができる。

【0049】次に、第 6 実施例について説明する。この第 6 実施例では、陽極側触媒反応層 12、陰極側触媒反応層 14 はそれぞれのカーボクロス 50 にペーストの塗布を経て形成し、耐火層 16 は電解質膜 10 にペーストの塗布を経て形成する。つまり、図 9 に示すように、カーボクロス 50 中央の触媒層形成領域 52 に亘って触媒層形成用のペーストを塗布し（図 9（A））、両電極（陽極 20、陰極 30）を用意する。一方、電解質膜 10 の膜面中央の触媒層形成領域 52 を取り囲む触媒層隣接領域 54 に亘って、電解質膜 10 の両膜面に耐火層形成用のペーストを塗布し（図 9（B））、電解質膜 10 を用意する。その後は、上記した各実施例と同様に、電解質膜 10 を両電極（陽極 20、陰極 30）挟んでホットプレスし燃料電池を完成させる。上記工程を経る第 6 実施例における耐火層 16 周辺では、既述した第 1 実施例と同様に（図 3 参照）、陰極側触媒反応層 14 の外周縁は耐火層 16 のカーボン粒子で隙間なく覆われることになる。上記の第 1 実施例と同様の効果を奏することができる。

【0050】この第 6 実施例は、電解質膜 10 の両膜面に触媒層形成領域 52 に亘って触媒層形成用のペーストを塗布し（図 9（A）参照）、カーボクロス 50 の片面に触媒層隣接領域 54 に亘って、耐火層形成用のペーストを塗布する（図 9（B）参照）よう変形することができる。また、カーボクロス 50 における触媒層形成用のペーストの塗布領域を、触媒層形成領域 52 より広い触媒層含有領域 58 やカーボクロス 50 の全面としたり（図 7（A）参照）、電解質膜 10 における耐火層形成用のペーストの塗布領域を、触媒層形成領域 52 と一部重なった触媒層干渉隣接領域 56 とする（図 5 参照）よう変形することができる。このように触媒層形成用のペーストをカーボクロス 50 の全面に塗布した場合には、陰極側触媒反応層 14 の外周縁周辺では、図 1

0 に示すように、その下面にまで入り込んだ触媒下面耐火層 16a を有する耐火層 16 が形成され、触媒下面耐火層 16a の範囲のカーボン粒子がホットプレスにより電解質膜 10 膜面に埋没するので、陰極側触媒反応層 14 はその外周縁下端において耐火層 16 表層部のカーボン粒子にて取り囲まれることになる。この場合であっても、水素の燃焼により陰極側触媒反応層 14 の外周縁で発生した熱は、耐火層 16 表層および触媒下面耐火層 16a の個々のカーボン粒子で遮られ電解質膜 10 には直接伝わらないので、電解質膜 10 は勿論燃料電池自体の耐久性を向上することができる。

【0051】以上本発明の一実施例について説明したが、本発明はこの様な実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0052】例えば、陽極側触媒反応層 12、陰極側触媒反応層 14 を取り囲む耐火層 16 を形成するための耐火層形成用のペーストを、はっ水処理が施されたカーボン粒子のペーストとすることもできる。このようにすれば、耐火層 16 においてははっ水性を呈することで、電極から水分を除去して水分の電極内滞留を防止することができ好ましい。また、耐火層 16 の形成のためのカーボン粒子を、耐火性を有する他の粒子、例えば、 Al_2O_3 （アルミナ）、BN（窒化ホウ素）、SiC（炭化ケイ素）等としたり、陽極側触媒反応層 12、陰極側触媒反応層 14 の形成のためのカーボン粒子を、導電性および耐腐食性を有する他の粒子とすることもできる。

【0053】

【発明の効果】以上詳述したように請求項 1 記載の燃料電池では、固体高分子電解質膜と電極との間に備える触媒層と耐火層とを、触媒層の外周縁において触媒層の導電性粒子と耐火層の耐火性粒子により接触させる。従って、請求項 1 記載の燃料電池では、触媒層の外周縁で水素と酸素の反応が生じた場合の熱が固体高分子電解質膜に伝わることを、触媒層の外周縁と耐火層との間の空隙をこの粒子で埋めることができることを通して、この耐火層で抑制する。この結果、請求項 1 記載の燃料電池によれば、熱による固体高分子電解質膜の劣化の抑制を通して、固体高分子電解質膜の耐久性は勿論、電解質膜の耐久性をも向上することができる。

【0054】請求項 2 記載の固体高分子電解質膜では、固体高分子電解質膜の膜面に接触する触媒層と耐火層とを、触媒層の外周縁において触媒層の導電性粒子と耐火層の耐火性粒子により接触させる。従って、請求項 2 記載の固体高分子電解質膜では、触媒層の外周縁と耐火層との間の空隙をこの粒子で埋めることができることを通して、この耐火層で、触媒層の外周縁で水素と酸素の反応が生じた場合の熱を遮ることができる。この結果、請求項 2 記載の固体高分子電解質膜によれば、燃料電池における固体高分子電解質膜の耐久性を向上することがで

きる。

【0055】請求項3記載の電極では、触媒層を介在させて電解質を挾持した場合には、固体高分子電解質膜の膜面においては、触媒層の外周縁と電極の耐火層との間の間隙を耐火性粒子で埋めた状態で、触媒層を電極の耐火層で取り囲む。この結果、請求項3記載の電極によれば、触媒層の外周縁で水素と酸素の反応が生じた場合の熱を電極の耐火層で遮ることを通して、固体高分子電解質膜の耐久性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる実施例の燃料電池のセル構造の模式図。

【図2】第1実施例の燃料電池の製造工程を説明するための説明図。

【図3】第1実施例燃料電池における陰極側触媒反応層14の外周縁周辺の様子を示す模式図。

【図4】比較例燃料電池における陰極側触媒反応層14の外周縁周辺の様子を示す模式図。

【図5】第2実施例の燃料電池の製造工程を説明するための説明図。

【図6】第2実施例燃料電池における陰極側触媒反応層14の外周縁周辺の様子を示す模式図。

【図7】第5実施例の燃料電池の製造工程を説明するための説明図。

【図8】第5実施例燃料電池における陰極側触媒反応層14の外周縁周辺の様子を示す模式図。

【図9】第6実施例の燃料電池の製造工程を説明するための説明図。

【図10】第6実施例の変形例における陰極側触媒反応層14の外周縁周辺の様子を示す模式図。

【図11】従来の燃料電池における問題点を説明するための説明図。

【符号の説明】

10…電解質膜

12…陽極側触媒反応層

14…陰極側触媒反応層

15…ガスシール

15a…空隙

16…耐火層

16a…触媒下面耐火層

20…陽極

30…陰極

50…カーボクロス

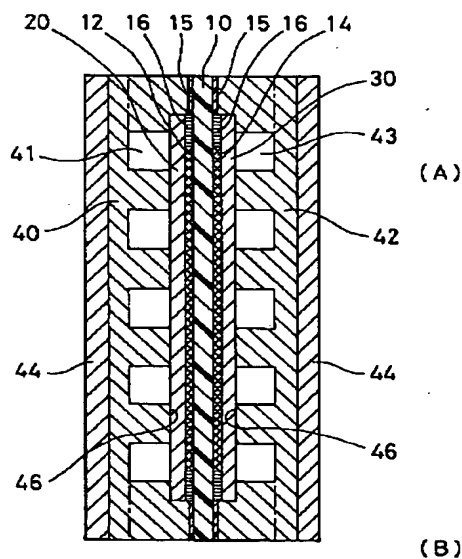
52…触媒層形成領域

54…触媒層隣接領域

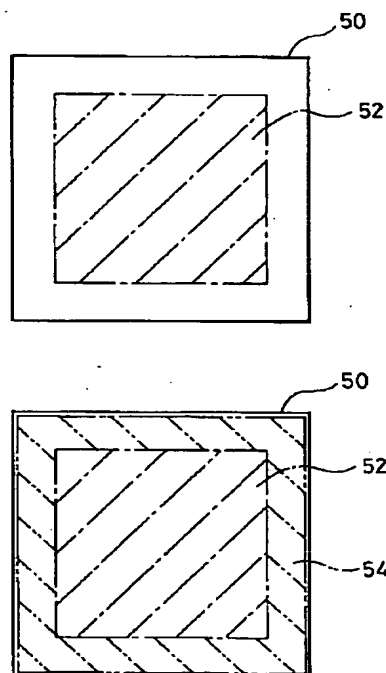
56…触媒層干渉隣接領域

58…触媒層含有領域

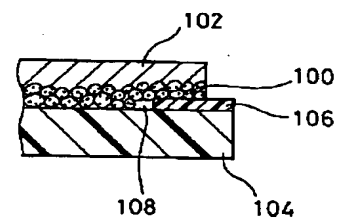
【図1】



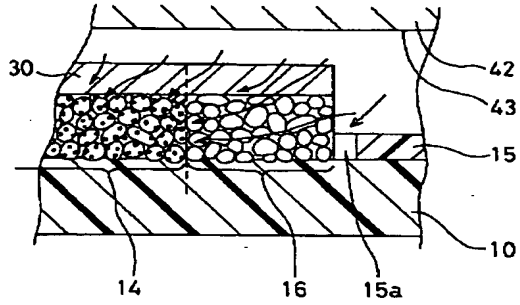
【図2】



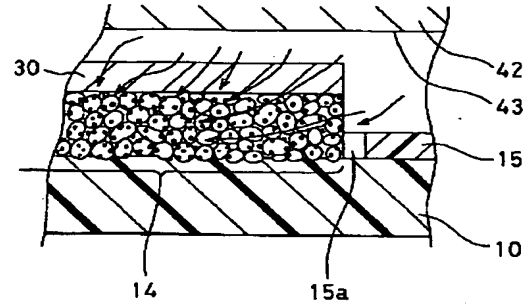
【図11】



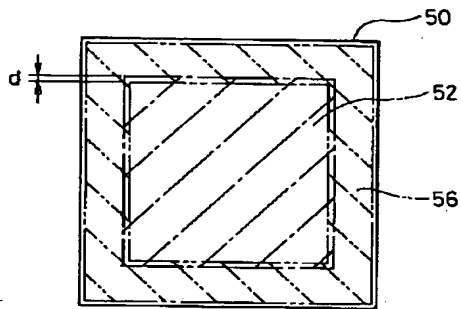
【図3】



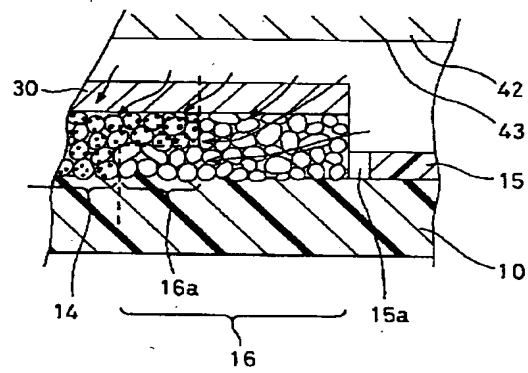
【図4】



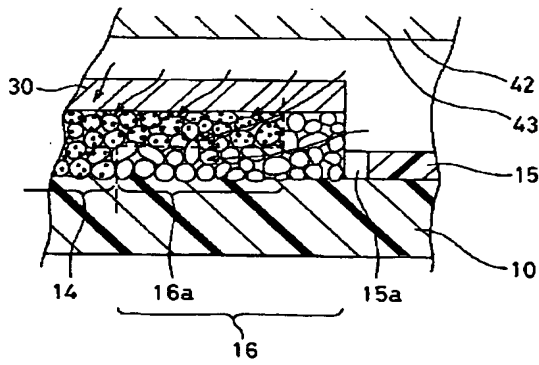
【図5】



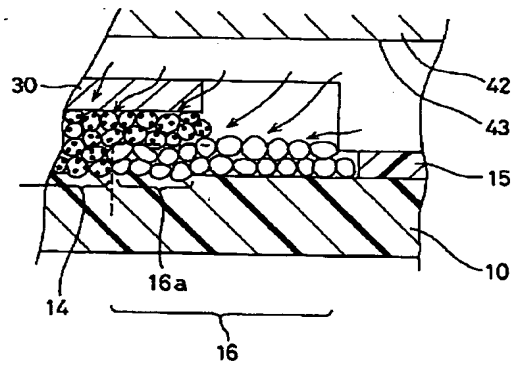
【図6】



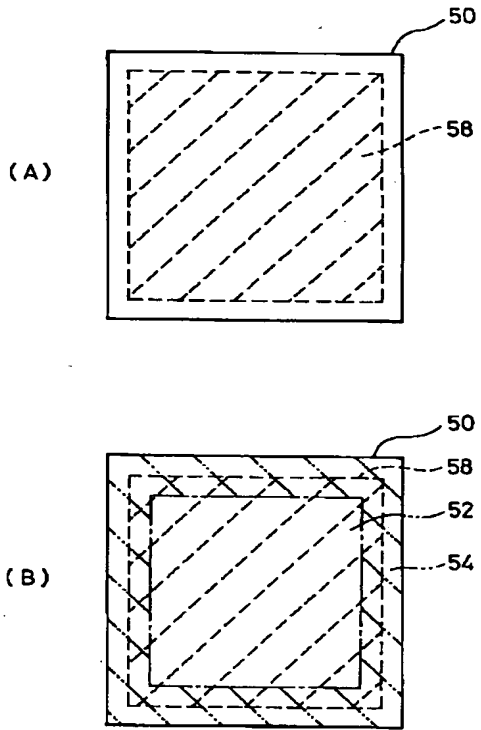
【図8】



【図10】



【図7】



【図9】

